

Corr EP 0878 488 A2  
EP 0574 260 A1

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-56931

(43) 公開日 平成6年(1994)3月1日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 20/06	MLP	7242-4 J		
	MLN	7242-4 J		
2/00	MAD	7442-4 J		
8/00	MJB	7308-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平5-137580	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)6月8日	(72) 発明者	入江 好夫 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒姫路研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平4-150425	(72) 発明者	梶川 勝弘 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒姫路研究所内
(32) 優先日	平4(1992)6月10日	(72) 発明者	石崎 邦彦 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の 1 株式会社日本触媒姫路研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (JP)		

(54) 【発明の名称】 アクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物

(57) 【要約】

【目的】 残存モノマーが少なく、しかも、種々の使用条件下においても残存モノマーの発生や増加が殆ど見られないアクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物を提供する。

【構成】 アクリル酸塩を主成分とし、かつβ-ヒドロキシプロピオン酸(塩)の含有量が1000 ppm以下にコントロールした水溶性不飽和单量体を重合に用いることを特徴とするアクリル酸塩系ポリマーの製造方法。および、β-ヒドロキシプロピオン酸(塩)の含有量が低減されていることを特徴とするアクリル酸塩系ポリマー組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和単量体を調整した後重合してアクリル酸塩系ポリマーを製造するにあたり、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1000 ppm以下含有する水溶性不飽和単量体を用いることを特徴とするアクリル酸塩系ポリマーの製造方法。

【請求項2】 中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和単量体を調整した後、重合し、得られたアクリル酸塩系ポリマーの表面近傍を架橋して表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーを製造するにあたり、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1000 ppm以下含有する水溶性不飽和単量体を調整した後重合して得られたアクリル酸塩系ポリマーを用いることを特徴とする表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーの製造方法。

【請求項3】 アクリル酸塩系ポリマーが架橋構造を有する吸水性樹脂である請求項1または2記載の方法。

【請求項4】  $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）の含有量が100 ppm以下である請求項1または2記載の製造方法。

【請求項5】 アクリル酸塩がアクリル酸ナトリウム塩および/またはアクリル酸カリウム塩である請求項1または2記載の方法。

【請求項6】  $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1～1000 ppm含有する残存モノマー100 ppm以下のアクリル酸塩系ポリマー組成物。

【請求項7】  $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1～100 ppm含有する請求項6記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、アクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物に関するものである。更に詳しくは、残存モノマーが少なく、しかも、種々の使用条件下においても残存モノマーの発生や増加が殆ど見られない部分中和または完全中和のアクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物に関するものである。

【0002】 本発明のアクリル酸塩系ポリマーは、簡便に安価に製造でき、しかも性能と安全性に優れているため、吸水性樹脂や水溶性樹脂として広範囲な分野に使用できる。

## 【0003】

【従来の技術】 親水性樹脂は水に対する溶解性によって、一般に水溶性樹脂と吸水性樹脂の2種類に大別される。

【0004】 水溶性樹脂は水に溶解する親水性樹脂であり、水処理用凝集剤、石油掘削添加剤、食品添加物、増粘剤などに利用され、例えば、ポリアクリル酸ソーダ（特公昭48-42466号、特公昭42-9656号）、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド（特開昭5号）。

4-145782号、特開昭57-18652号）、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の重合体（特開平2-173108号）、ポリアクリルアミド部分加水分解物（特開昭52-137483号）、アクリル酸-アクリルアミド共重合体（特開昭59-15417号）、（メタ）アクリル酸-イタコン酸共重合体（特開昭58-91709号）、ポリビニルアルコールなどが知られている。

【0005】 また、吸水性樹脂は水を吸ってゲル化する水不溶性の親水性樹脂であり、紙オムツ、生理用ナプキンなどの衛材分野をはじめとして、農林業分野、土木分野などに幅広く利用され、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭55-84304号、特開昭55-108407号、特開昭55-133413号）、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特開昭46-43995号）、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭51-125468号）、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体の鹹化物（特開昭52-14689号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特開昭53-15959号）またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体（特開昭58-154709号、特開昭58-154710号）などが知られている。

【0006】 以上、これらの親水性樹脂を得る際の単量体として数多くが提案されているが、その性能面やコスト面から、現在は部分中和または完全中和のアクリル酸塩（以下、アクリル酸塩）を用いるのが主流であり、アクリル酸塩を単量体の主成分とするアクリル酸塩系ポリマーは今日、吸水性樹脂や水溶性樹脂の何れの分野においても多量に生産され、衛生材料、食品分野などで幅広く使用されている。しかし、これらアクリル酸塩系ポリマー中には、通常、未重合のアクリル酸（塩）などの残存モノマーが500～3000 ppm程度残存しており、その残存モノマー低減が求められているのが現状である。また、これら親水性樹脂の中でも、吸水性樹脂は衛材などに用いられるため、特に残存モノマーの低減が求められ、近年、残存モノマー100 ppm以下への低減も求められている。しかし、吸水性樹脂はその必須の架橋構造ゆえに、均一な重合や、重合後に残存モノマーを低減させるための添加剤や有機溶剤の均一な混合が困難であり、しかも、アクリル酸塩はpHが中性に近づく程、その重合速度が遅くなるため、これら親水性樹脂の中でも、中性や架橋構造が求められる吸水性樹脂では残存モノマーの低減は特に困難であった。

【0007】 従来より、親水性樹脂の残存モノマーを低減させる試みは、高分子凝集剤などの分野では古くから検討が行われており、現在でも、アクリル酸塩系ポリマーをはじめ、上記した数多くの親水性樹脂に関して、残存モノマー低減の検討がなされている。

【0008】 それら公知技術としては、以下の（a）～

(f) の6通りに大別される。

【0009】(a) ポリマー自体の重合率を向上させ残存モノマーを低減する方法として、例えば、重合開始剤量の増量、複合開始剤の使用（特開昭50-96689号）、反応温度の上昇、重合濃度のアップ、重合時間の延長、熟成条件の特定（特開昭53-145895号）、重合開始剤の2段添加（特開昭56-72005号）、重合後の放射線照射（特開昭63-43930号）、重合後の紫外線照射（特開昭63-260906号）などが挙げられる。

【0010】(b) 重合後に残存モノマー低減のための添加剤を加える方法として、例えば、1級または2級アミン類を後添加する方法（特開昭50-40689号）、二酸化硫黄を後添加する方法（U.S.P.-3780006号）、メタ重亜硫酸アルカリを後添加する方法（特開昭55-135110号）などが挙げられる。

【0011】(c) 残存モノマーを抽出する方法として、例えば、親水性有機溶剤で抽出する方法（特開平1-292003号）、二酸化炭素を用いて超臨界で抽出する方法などが挙げられる。

【0012】(d) 残存モノマーを分解する微生物を加える方法として、例えば、残存アクリルアミドを微生物によって分解させる方法（特公昭60-29523号）などが挙げられる。

【0013】(e) 高温で残存モノマーを揮発させる方法として、例えば、残存アクリロニトリルを高温で揮発させる方法（特開昭54-119588号）などが挙げられる。

【0014】(f) 重合前の水溶性不飽和単量体中に着目した方法も近年、提案され、例えば、特定の中和方法で得られたアクリル酸塩を用いて重合する方法（特開平2-209906号）、重金属の少ない単量体を用いて重合する方法（特開平3-31306号）などが挙げられる。

【0015】しかし、(a) の方法では、その残存モノマーの低減効果は不十分であり、一般に0.03%以上残存するのみならず、過酷な重合や後処理条件による親水性樹脂の自己架橋や基本分子量の低下を必然的に伴い、吸水性樹脂の水可溶分の増加やゲル強度の低下等、目的とする親水性樹脂の諸物性の低下が見られるのが実情であった。しかも、重合開始剤の2段添加や多量の使用は、重合開始剤が残存する可能性もあり、安全上も好ましいものではなかった。

【0016】また、(b) や(c) の方法では、残存モノマー0.03%以下への低減する可能性も記載されているが、工程が複雑な上に、使用する添加剤や有機溶剤などが親水性樹脂に残存する可能性があった。しかも、アクリル酸塩はメタノールなどの有機溶剤に溶解しないため、(c) の方法による残存モノマー低減効果には限界が見られた。

【0017】更に、(d) の方法では、微生物を用いるため工業的に難しいのみならず、その様な微生物を用いることは安全上好ましいものではない。また、(e) の方法では、高温による諸物性の低下が見られる場合もあり、しかも、アクリル酸塩は高温でも揮発しないために、その残存モノマーの低減効果は殆ど望めないのが実情であった。また更に、(f) の方法を用いたとしても、その残存モノマー低減効果は未だ不充分であった。

【0018】以上、これら的方法を用いたとしても、その効果は不十分であるばかりか、複雑な工程を必要とし、生産性や諸物性の低下や大幅なコストアップを伴ってしまうのが現実であった。しかも、これら方法によつても、アクリル酸塩系ポリマーの残存モノマーは見かけ上で低減されているに過ぎず、次に述べるその重合後の残存モノマーの増加を抑えることは全く不可能であった。

【0019】即ち、本発明者らは今回、アクリル酸塩系ポリマーの製造工程の途中やその後の使用で、アクリル酸塩系ポリマー中に数10～数1000ppmの残存モノマーが発生し増加するという現象を見いだした。つまり、従来のアクリル酸塩系ポリマーでは、残存モノマーが見かけ上では数100ppm程度に低減されていても、実際には多量の残存モノマーが経時に増加することも見いだした。この経時的増加は、熱が加えられた時に顕著である。よって、これら従来のアクリル酸塩系ポリマーは残存モノマーがたとえ少なくとも、例えば、更に加熱工程を必要とする場合や、農園芸などで長時間使用や熱水などの高温下で使用される場合などでは、残存モノマーが発生増加するため、安全上好ましくないことは言うまでもない。

【0020】また、アクリル酸塩系ポリマーの製造に関して、重合後に更にその諸物性を改善するために、アクリル酸塩系ポリマーの表面近傍の架橋が広く行われ、特に吸水性樹脂ではその基本物性を改良するものとして、今尚、多くの改良法が提案され続けているのが現状である。

【0021】例えば、特定の表面架橋剤を用いる表面架橋方法として、多価アルコールを用いる方法（特開昭60-17328号、特開昭61-16903号）、アルキレンカーボネートを用いる方法（DE-4020780C）、グリオキサールを用いる方法（特開昭52-117393号）、多価金属を用いる方法（特開昭51-136588号、特開昭61-257235号、特開昭62-7745号）、シランカップリング剤を用いる方法（特開昭61-211305号、特開昭61-252212号、特開昭61-264006号）などが知られている。また、特定の反応条件で表面架橋する方法として、例えば、水と親水性有機溶剤の混合溶媒中で吸水性樹脂を分散させて架橋する方法（特開昭57-44627号）、特定量の水を共存下、吸水性樹脂を不活性溶媒中

に分散させて架橋する方法（特開昭58-117222号）、無機粉末と水を共存させ架橋する方法（U.S.P.-45687308）、電磁放射線を照射する方法（特開昭63-43930号）などが知られている。

【0022】しかし、今回、本発明者らはアクリル酸塩系のポリマーの表面架橋の改良を研究する過程で、従来全く知られていていなかった、アクリル酸塩系ポリマー中の残存モノマーが表面架橋によって数100 ppmと大幅に増加する事実を見いだし、かかる表面架橋による残存モノマーの増加分が最終製品の残存モノマーの大きな割合を占めていることを見いだした。

#### 【0023】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記現状に鑑みなされたものである。従って、本発明の目的は、残存モノマーの低減が困難で、しかも、重合後であっても、製造工程や使用中で残存モノマーが更に発生し増加するという特異な現象を見いだされたアクリル酸塩系ポリマーにおいて、優れた物性を示し、残存モノマーが少なく、しかも、残存モノマーの発生や増加が殆ど見られないアクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物を提供することである。また、本発明の他の目的は、アクリル酸塩系ポリマーの表面架橋による諸物性の改善において、優れた物性を示し、残存モノマーが少なく、しかも、残存モノマーの発生や増加が殆ど見られない表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーの製造方法および組成物を提供することである。

#### 【0024】

【課題を解決するための手段及び作用】上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明者らは、残存モノマーの多い従来のアクリル酸塩系ポリマーや残存モノマーが多量に発生増加する従来のアクリル酸塩系ポリマー中には、残存モノマー以外の微量成分として、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）が数1000 ppm～1%前後含まれている事実、および、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）の含有量と残存モノマーに相関関係がある事実を見い出した。

【0025】そこで、本発明者らは上記課題を解決するための手段として、従来何等注目されていなかったアクリル酸塩系単量体中に少量含まれる $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）の重要性に注目し、その含有量をコントロールするという手法で上記問題を解決し、本発明を完成させた。

【0026】即ち、本願発明は、「中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和単量体を調整した後重合してアクリル酸塩系ポリマーを製造するにあたり、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1000 ppm以下含有する水溶性不飽和単量体を用いることを特徴とするアクリル酸塩系ポリマーの製造方法。」、および「中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和単量

体を調整した後、重合し、得られたアクリル酸塩系ポリマーの表面近傍を架橋して表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーを製造するにあたり、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1000 ppm以下含有する水溶性不飽和単量体を調整した後重合して得られたアクリル酸塩系ポリマーを用いることを特徴とする表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーの製造方法。」、並びに「 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸（塩）を1～1000 ppm含有する残存モノマー100 ppm以下のアクリル酸塩系ポリマー組成物。」に関するものである。

【0027】以下、本発明をさらに詳しく述べる。

【0028】本発明において、重合に用いられる水溶性不飽和単量体中のアクリル酸塩の割合は、50～100モル%であることが必須である。（尚、本発明でアクリル酸塩とは、アクリル酸およびアクリル酸塩の合計を指す）。本発明において残存モノマー低減効果がより多く発現するため、本発明のより好ましいアクリル酸塩の割合は70～100モル%、更には90～100モル%である。アクリル酸塩の含有量が50モル%未満の場合、性能の低下やコストアップとなるのみならず、本発明の効果が現れ難く、場合によっては、かえって残存モノマーが増加する場合があるので好ましくない。

【0029】また、水溶性不飽和単量体に用いられるアクリル酸塩の中和率は、30～100モル%が必須である。中和率がこの範囲から外れると、諸物性の低下や残存モノマーの増加が見られる場合もある。（尚、本発明でいうアクリル酸塩の中和率は、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩の中和率、または、必要に応じて他の単量体と混合された後の水溶性不飽和単量体中でのアクリル酸塩の中和率を指す）。更に、本発明の水溶性不飽和単量体を用いる場合、従来法に比べより顕著に残存モノマーの低減されるため、より好ましい中和率は40～95モル%、更には50～80モル%である。

【0030】本発明に用いられる水溶性不飽和単量体は、中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含むものであるが、その他0～50モル%の親水性不飽和単量体および/または疎水性不飽和単量体を用いてもよい。

【0031】必要により0～50モル%の範囲で用いることのできる親水性不飽和単量体として、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルфон酸、スチレンスルfon酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルfon酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルfon酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルfon酸などの酸基含有の親水性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)ア

クリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルビリジン、N-ビニルビロリドン、N-アクリロイルビペリジン、N-アクリロイルビロリジンなどのノニオン性の親水性不飽和单量体；N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドおよびその四級塩などのカチオン性の親水性不飽和单量体などを挙げることができ、これらの群から選ばれる1種あるいは2種以上を使用できる。また、親水性不飽和单量体として、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニルなどの様に、官能基の加水分解によって、親水性樹脂を形成する不飽和单量体を用いてもよい。

【0032】これらの中でも、本発明では0～50モル%用いられる親水性不飽和单量体として、メタクリル酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルエタンスルфон酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルфон酸(塩)、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミドが好ましい。

【0033】また、必要により0～50モル%の範囲で用いることのできる疎水性不飽和单量体としては、例えば、スチレン、塩化ビニル、ブタジエン、イソブテン、エチレン、プロピレン、ステアリル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。これらの疎水性不飽和单量体は、全单量体中で0～50モル%、好ましくは0～20モル%、更に好ましくは0～10モル%使用される。

【0034】なお、中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和单量体の中和は、水溶性不飽和单量体の調整時に行ってもよいし、重合中や重合後に中和してもよい。

【0035】本発明では、上記したような中和率30～100モル%のアクリル酸塩を50～100モル%含む水溶性不飽和单量体を調製するにあたり、水溶性不飽和单量体あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸およびその塩(以下、両者を併せて、単にβ-ヒドロキシプロピオン酸と呼ぶ。)の含有量が、1000ppm以下の水溶性不飽和单量体を調製することが必須である。

【0036】本発明において、水溶性不飽和单量体中のβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、固形分あたり1000ppm以下であることが必須であり、好ましくは500ppm以下、更に好ましくは300ppm以下、最も好ましくは100ppm以下である。β-ヒド

ロキシプロピオン酸の含有量が1000ppmを越える場合、得られたアクリル酸塩系ポリマーは残存モノマーが多く、しかも、その後の製造工程や高温下や長時間の使用で、更に残存モノマーが発生し増加するという現象を示すのみならず、アクリル酸塩系ポリマーの諸物性が不充分となる場合もあり好ましくない。

【0037】本発明では、重合に用いる水溶性不飽和单量体中のβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1000ppm以下の量に制限されればよく、この様な水溶性不飽和单量体を調製する手段は特に制限されるものではないが、好ましい具体的実施態様の一例は下記の如くである。

【0038】アクリル酸を蒸留精製後、できる限り短時間、例えば24時間、好ましくは12時間、更に好ましくは6時間以内に中和や水溶性不飽和单量体の調整に用いる。また、中和工程では、少なくとも一時期は中和率が100モル%を越える状態を経過させる。次いで、該アクリル酸や得られたアクリル酸塩、その他必要に応じて他の单量体を用いて水溶性不飽和单量体を調製する。最後に、得られた水溶性不飽和单量体はできる限り短時間、例えば、水溶性不飽和单量体調製終了後24時間、好ましくは12時間、更に好ましくは6時間、特に好ましくは2時間以内に重合すれば良い。また、蒸留精製後のアクリル酸は中和や水溶性不飽和单量体の調製に用いるまで、可能な限り低温、例えば30℃以下、好ましくは凝固点～25℃に保たれるのが好ましい。中和工程は低温で短時間、好ましくは4時間以内に行われることが好ましい。蒸留後のアクリル酸が比較的長時間保たれる場合は、非水状態にしておくのが良い。更に調製終了後の水溶性不飽和单量体は、その凝固点以上～40℃以下、好ましくは0～30℃での保存されるべきである。尚これらの条件を外れると、β-ヒドロキシプロピオン酸や残存モノマーが増加する傾向があり注意を要する。

【0039】アクリル酸はアクリル酸製造所で最終的な蒸留後、貯蔵、出荷されるため、ユーザーで工業的に実使用されるまでには短くて4～5日、通常数10日～數ヶ月経過しているのが現状である。また、水溶性不飽和单量体は工場で多量に調製および貯蔵されているため、調製終了後から実使用されるまでには、平均3日以上が経過し、しかも、重合に際して、水溶性不飽和单量体の脱気時間や温度調製時間にも更に数時間要しているのが実状である。しかし、本発明者は、アクリル酸蒸留精製後の時間が長い程、および、水溶性不飽和单量体の調製終了後から重合されるまでの時間が長い程、β-ヒドロキシプロピオン酸や残存モノマーが増加することを見いだし、よって、本発明では、なるべく短時間に重合に供するのがよい。

【0040】アクリル酸の中和に用いられる塩基性物質としては、例えば、炭酸(水素)塩、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミンなどが公知のものが舉

げられ、これらを併用してもかまわない。しかし、これら塩基性物質の中では、諸物性に優れ、より残存モノマーの低減されたアクリル酸塩系ポリマーを得るために、水酸化ナトリウムや水酸化カリウムなどの強塩基性物質を少なくとも用いることが好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

【0041】少なくとも中和工程中の一時期は、アクリル酸の中和率が100モル%を越える状態を経過する条件下に中和する方法のうち最も簡便な方法は、(1)中和反応系を冷却しながら、一定量の塩基性物質に徐々にアクリル酸を加えていく方法がある。また、他の方法として、特開平2-209906号公報に開示された、(2)中和開始時から中和系でのアクリル酸塩の中和率が100モル%未満の状態を保ち、次いで、中和の途中では中和率が100モル%を越える状態を経た後、最終的に中和率30~100モル%に調整する方法も挙げられる。

【0042】これら中和工程でのアクリル酸塩溶液の温度は、冷却によって0~50℃に保つことが好ましい。 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量の少ないアクリル酸塩を得るために、(1)の中和方法では、従来法より低温、好ましくは10℃以下での中和が好ましいが、従来より大幅な生産性の低下を招く。しかし、(2)の中和方法では、上記アクリル酸を用いる限り、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量100ppm以下への高度の低減が迅速に行いややすい。

【0043】尚、本発明において、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量は少ない方が好ましいが、その含有量が100ppm以下に低減されれば、充分に本発明が目的とするアクリル酸塩系ポリマーが得られる上に、その含有量が10ppm未満、特に1ppm程度まで低減しても、残存モノマーなどの諸物性に与える顕著な影響は見られない。しかも、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1ppm未満や検出不能とするには、極めて困難な精製や製造工程が必要で一般的には不経済であるため、本発明において、1~10ppm程度の含有は差障りない。

【0044】本発明では上記して得られた $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量の少ない水溶性不飽和単量体を用いることを必須とするが、重合に際して、架橋構造をもたらしてアクリル酸塩系吸水性樹脂とすることができます。残存モノマーの低減が困難な吸水性樹脂に関して、本発明のアクリル酸塩系ポリマーの製造方法は好適に用いられる。

【0045】用いられる架橋方法としては特に制限はなく、例えば、(A)本発明の水溶性不飽和単量体を重合させることで水溶性樹脂を得た後、更に重合中や重合後に架橋剤を添加して後架橋する方法、(B)ラジカル重合開始剤によるラジカル架橋、(C)電子線などによる放射線架橋する方法なども挙げられるが、性能の優れた

吸水性樹脂を生産性良く得るには、(D)予め所定量の内部架橋剤を水溶性不飽和単量体に添加して重合を行ない、重合と同時に架橋反応させることが好ましい。

【0046】かかる手法(D)で用いられる内部架橋剤としては、例えば、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジ( $\beta$ -アクリロイルオキシプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ( $\beta$ -アクリロイルオキシプロピオネート)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミンなどの内部架橋剤の1種または2種以上が用いられ、その使用量は水溶性不飽和単量体に対して、通常、0.005~5モル%、より好ましくは0.01~1モル%である。なお、これら内部架橋剤の中では、得られる吸水性樹脂の耐久性や吸水特性、そして製造時の含水ゲルの取扱性などから、分子内に2個以上の重合性不飽和基を有する重合性内部架橋剤を必須に用いることが好ましい。

【0047】なお、重合に際して、本発明の水溶性不飽和単量体はそのままパルク重合や沈澱重合してもよいが、性能面や重合の制御の容易さから、溶液として重合を行うことが好ましい。重合系溶媒としては、水溶性不飽和単量体が溶解する液体ならば特に制限がなく、例えば、水、メタノール、エタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等が例示されるが、水または水性液が特に好ましい。また、水溶性不飽和単量体を溶液として重合する際、その濃度は特に制限はなく飽和濃度を越えてもかまわないが、諸物性や残存モノマー低減の面から、通常、20重量%~飽和濃度、好ましくは25~50重量%の範囲である。また、重合に際して、水溶性不飽和単量体に、次亜磷酸(塩)、チオール類、チオール酸(塩)類などの水溶性連鎖移動剤や、澱粉、セルロースやそれらの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩架橋体などの親水性高分子を添加してもよい。これらの使用量は通常、前者は5重量部以内、後者は50重量部以内である。

【0048】上記して得られた $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1000ppm以下の水溶性不飽和単量体は次に重合される。なお、本発明において、調製終了後の水溶性不飽和単量体は、好ましくはなるべく短時間に重合することは前述の通りである。

【0049】本発明で用いられる重合方法としては、例えば、(a)ラジカル重合開始剤による重合、(b)放

11

射線重合、(c) 電子線重合、(d) 光増感剤による紫外線重合などの公知の手法を挙げることが出来るが、性能の優れたアクリル酸塩系ポリマーを得るために、(a) ラジカル重合開始剤による重合が好ましい。

【0050】かかる重合法(a)としては、例えば、型枠の中で行う注型重合(特公昭48-42466号)、ベルトコンベアー上での重合(特開昭58-49714号)、含水ゲル状重合体を細分化しながら行う重合(特開昭57-34101号)、加圧下での重合(特開平2-129207号)などの各種水溶液重合；逆相懸濁重合(特公昭59-37003号)、逆相乳化重合(特開昭63-90510号、特開昭63-90537号)、沈殿重合(特開昭58-84819号、特開平1-1710号、特開平1-204910号)、バルク重合などの公知の重合方法が例示できるが、逆相懸濁重合または水溶液重合が特に好ましい。尚、重合の際、連続重合、半回分式重合、回分式重合の区別や減圧、加圧、常圧の区別は特に問わないし、更に、重合時に繊維基材などを共存させ吸水性複合体としてもよい(特開平2-242975号)。

【0051】かかる重合に用いられるラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物；過酸化水素；2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のアゾ化合物；その他、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩、第二セリウム塩、過マンガン酸塩など公知の重合開始剤が挙げられるが、これらの中でも、過硫酸塩、過酸化水素、アゾ化合物よりも群から選ばれる1種または2種以上が好ましい。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合、亜硫酸(水素)塩やL-アスコルビン酸などの還元剤を併用してもよいし、アゾ系重合開始剤などを用いる場合は紫外線を併用してよい。尚、これらラジカル重合開始剤などは重合系に一括添加してもよいし、逐次添加してもよいが、その使用量は水溶性不飽和単量体に対して、通常0.01~2モル%、好ましくは0.01~1モル%である。なお、本発明の水溶性不飽和単量体を用いることで、通常より少ないラジカル重合開始剤の使用量でも残存モノマーを低減できるため、重合の制御も容易で、且つ得られるアクリル酸塩系ポリマーの諸物性も更に良好なものとなり好ましい。

【0052】水溶性不飽和単量体を溶液として重合を行う場合、重合後のアクリル酸塩系ポリマーはそのまま用いてもよいが、取り扱い性の向上や残存モノマー低減の為、乾燥することが好ましい。

【0053】本発明で用いられる乾燥方法としては、公知の手段が挙げられ、例えば、高濃度で重合させることで、重合熱により乾燥と重合を同時に行う方法(特開昭58-71907号、特開平2-34607号)を行つ

50

12

ても良いし、重合後の固形分によっては、得られたゲル状重合体を更に乾燥してもよい。更に乾燥を行う場合には、例えば、高温条件下での乾燥(特開平1-26604号)、有機溶剤中の共沸脱水、マイクロ波乾燥、所定温度に加熱されたベルトまたはドラムドライヤー乾燥、高速ロータを備えたシリンダー中の乾燥(特開平2-240112号)、その他、強制通風炉、赤外線、減圧乾燥機などを用いて乾燥することができる。

【0054】本発明における乾燥温度は通常、70~230℃の範囲であり、好ましくは110~220℃、より好ましくは150~210℃である。この温度範囲を外れると本発明の水溶性不飽和単量体を用いた効果が現れ難く、場合によっては、残存モノマーの増加、諸物性や生産性の低下を招く場合がある。なお、乾燥時間はゲル状重合体の含水率や粒子径、乾燥温度などによって、適宜決定される。

【0055】以上、今回、本発明者は乾燥途中での残存モノマーの増加を見いだし、本発明の水溶性不飽和単量体を用いることによって初めて、如何なる重合法や乾燥温度や乾燥時間でも、残存モノマーの少ない優れた物性のアクリル酸塩系ポリマーが得られる様になった。

【0056】この様にして得られた本発明のアクリル酸塩系ポリマーは、このままの状態で使用してもよいが、更に粉碎や造粒を行って粒度を調整してもよい。目的とする粒度はアクリル酸塩系ポリマーの種類や使用目的によって異なるが、粉末状の吸水性樹脂の場合は通常、平均粒子径10~2000μm、更に好ましくは100~1000μm、最も好ましくは300~600μm程度である。また、得られたアクリル酸塩系ポリマーに各種の無機粉末、酸化剤、還元剤、香料、肥料、バインダー、水などを更に添加してもよい。

【0057】更に本発明が提供する表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーの製造方法は、上記の方法で得られたアクリル酸塩系ポリマーの表面近傍を架橋することによって達成される。

【0058】表面近傍を架橋するアクリル酸塩系ポリマーとして、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1000ppmを越える水溶性不飽和単量体より得られたアクリル酸塩系ポリマーを用いると、表面架橋によって残存モノマーの増加が起り安全性に悪影響を与えるのみならず、諸物性の低下をも起こす場合もあり好ましくない。

【0059】用いられるアクリル酸塩系ポリマーの含水率としては、重合後のアクリル酸塩系ポリマーをそのまま用いてもよいが、表面架橋効果などから、通常は含水率40%以下、より好ましくは含水率30%以下、更に好ましくは含水率10%以下まで乾燥されたアクリル酸塩系ポリマーが好ましい。更に、用いられるアクリル酸塩系ポリマーの粒度としては、平均粒子径10~2000μm、更に好ましくは100~1000μm、最も好

ましくは300~600μm程度であり、その粒度分布は狭い方が好ましい。また、用いられるアクリル酸塩系ポリマーは水溶性樹脂であってもかまわないが、表面架橋による諸物性の改善効果はアクリル酸塩系吸水性樹脂に対して、より明確に発現する。

【0060】本発明でアクリル酸塩系ポリマーの表面近傍の架橋には、放射線などによる架橋を用いてもよいが、通常、表面近傍に表面架橋剤を添加して行われる。用いられる表面架橋剤としては、公知のものが特に制限なく例示され、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどの各種多価アルコール類；エチレングリコールジグリシルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシルエーテルなどの各種多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ポリエチレンイミンなどの各種多価アミン化合物；2, 2-ビスピドロキシメチルブタノール-トリス(3-(1-アジリジニル)プロピオネート)などの多価アジリジン化合物；1, 3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサン-2-オンなどの各種アルキレンカーボネート化合物；グリオキサールなどの各種多価アルデヒド化合物；2, 4-トリレンジソシアネートなどの多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリンなどの多価オキサゾリン化合物；エピクロロヒドリンなどのハロエポキシ化合物；アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物などの多価金属塩；その他、これらの官能基を合わせ持った化合物も例示することができる。

【0061】これら表面架橋剤の中から本発明では、多価アルコール類、多価グリシル化合物類、多価アミン類、アルキレンカーボネートからなる群より選ばれた1種または2種以上を用いることがより好ましく、本発明の効果において、多価アルコールが最も好ましい。なお、これら表面架橋剤の使用量は用いる架橋条件などによって異なるが、通常、アクリル酸塩系ポリマーの固形分100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.05~10重量部の範囲である。

【0062】アクリル酸塩系ポリマーに表面架橋剤を添加する方法は公知の方法が用いられ、例えば、アクリル酸塩系ポリマーに直接表面架橋剤を添加する方法や、溶媒に分散させたアクリル酸塩系ポリマーに表面架橋剤を添加する方法などが挙げられる。前者の方法としては、DE 4 0 2 0 7 8 0 などが例示され、この場合、均一な表面架橋剤の添加のために、酸化珪素微粉末などの無機化合物(U.S.P.-4 5 8 7 3 0 8) や界面活性剤を更に

併用してもよいし、水の混合を水蒸気として行っても良い(特開平1-297430号)。また、後者の方法としては、アクリル酸塩系ポリマーを親水性有機溶媒に分散させる方法(特開昭57-44627号)、アクリル酸塩系ポリマーを疎水性溶剤に分散させる方法(特開昭59-62665号)などが例示され、この場合にも、特定量の水を共存させることが好ましい(特開昭58-117222号)。

【0063】なお、表面架橋剤をアクリル酸塩系ポリマーに添加する際、表面架橋剤を溶液や分散液として添加してもよい。用いられる溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、1s0-プロピルアルコール、アセトン、テトラヒドロフランなどの親水性有機溶剤や水が好ましい。その使用量はアクリル酸塩系ポリマーの固形分100重量部に対して、通常0~20重量部、好ましくは0~8重量部の範囲である。

【0064】本発明において表面架橋を行う際、水が存在していることが表面処理効果から好ましく、よって、実質乾燥したアクリル酸塩系ポリマーを用いる場合、水も添加することが好ましい。水の添加は表面架橋剤と同時にあっても良いし、別途行っても良いが、その量はアクリル酸塩系ポリマーの固形分100重量部に対して、通常20重量部以下、好ましくは0.5~10重量部の範囲である。

【0065】上記手法に従って、アクリル酸塩系ポリマーと表面架橋剤とを混合した後、本発明の表面架橋方法では、諸物性の面や残存モノマーの面などから、好ましくは加熱処理が行われる。

【0066】本発明のアクリル酸塩系ポリマーを用いる場合、加熱処理温度は通常75℃以上、好ましくは、100~300℃、より好ましくは120~250℃、更により好ましくは150~230℃の範囲である。かかる温度範囲を外れると、諸物性の低下が見られ、しかも、本発明のアクリル酸塩系ポリマーを用いた効果が現れ難い場合があり好ましくない。なお、加熱時間は目的とする表面架橋効果や加熱温度などによって適宜決定されるが、通常、1分から10時間の範囲である。

【0067】本発明において、加熱処理を行う方法としては公知の手段が制限なく用いられ、例えば、(1)アクリル酸塩系ポリマーに直接、表面架橋剤やその溶液を添加した後そのまま加熱処理する方法や、(2)溶媒に分散させたアクリル酸塩系ポリマーに表面架橋剤を添加した後分散させたまま加熱処理する方法や、(3)分散媒から濾過して加熱処理する方法などが挙げられるが、加熱処理の容易さ、安全性、コストや生産性などから、(1)の方法が好ましい。なお、加熱処理装置については特に制限はなく、熱風乾燥機、流動層乾燥機、ナウタ-式乾燥機などの公知の装置が用いられる。

【0068】以上、今回、本発明者は表面架橋での残存

モノマーの増加を見いだし、本発明のアクリル酸塩系ポリマーを用いることによって初めて、如何なる表面架橋方法でも残存モノマーの少ない優れた物性のアクリル酸塩系ポリマーが得られる様になった。

【0069】以上の様にして得られた表面架橋前または表面架橋後の本発明のアクリル酸塩系ポリマーは、残存モノマーが100 ppm以下と少ないのみならず、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量をも低減された新規なアクリル酸塩系ポリマー組成物である。本発明の $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量は1~1000 ppm、好ましくは1~500 ppm、更には1~100 ppmである。

【0070】即ち、本発明のアクリル酸塩系ポリマーは残存モノマーが少ないのみならず、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量をも少ないため、残存モノマーの発生や増加が殆どなく、極めて安全なアクリル酸塩系ポリマー組成物である。従来のアクリル酸塩系ポリマーでは低残存モノマーであっても、加熱や経時変化によって大幅な残存モノマーの発生増加が見られたが、本発明のアクリル酸塩系ポリマーにおいて、初めてかかる問題も解決された。

【0071】なお、水溶性不飽和单量体中やアクリル酸塩系ポリマー中の $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸が残存モノマーの増加や発生に結び付く原因は不明である。敢えて推定すると、アクリル酸塩系ポリマーを加熱すると、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸ナトリウムの融点(142°C)以下の加熱でも、残存モノマーの増加や発生が見ら\*

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = \frac{(\text{吸水後のティーバッグの重量}) - (\text{吸水前のプランクのティーバッグの重量})}{(\text{吸水性樹脂の重量})}$$

【0076】(2) 残存モノマー

アクリル酸塩系ポリマー0.5 gを脱イオン水1000 ml中で2時間攪拌した後濾過して、濾液中の残存モノマーを高速液体クロマトグラフィーを用いて測定した。

【0077】(3) 潜在的残存モノマー

潜在的残存モノマーの分析を簡便化するため、得られた※

(潜在的残存モノマー)

$$= (180^\circ\text{C} \times 3\text{ hr} \text{ 加熱後}) - (\text{加熱前の残存モノマー})$$

【0079】(5) 吸引力

ティシュペーパーを置いたシャーレに人工尿(組成: 尿素, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, MgSO<sub>4</sub>を各々1.9重量%, 0.9重量%, 0.1重量%, 0.1重量%)を20 ml注いだ後、更に1 gの表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーをシャーレの中心部に落とし、ティッシュペーパーを通して人工尿を吸収させる。10分経過後、膨潤したゲルの重量を測定して、アクリル酸塩系ポリマーの吸引力とする。

【0080】(使用されるアクリル酸塩)以下、実施例及び比較例で使用されるアクリル酸塩は下記の手法によって得たアクリル酸塩である。また、 $\beta$ -ヒドロキシプロ

\*れることから、アクリル酸系ポリマー中では $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸が極めて分解し易いか、あるいは、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸がアクリル酸塩系ポリマーの解重合を促進させるとも推定される。更には、かかる残存モノマーの発生や増加、ポリマーの解重合などに伴って、アクリル酸塩系ポリマーの諸物性を低下させていたとも推定される。

【0072】

【実施例】以下、実施例によって本発明を説明するが、本発明の範囲がこれらの実施例にのみ限定されるものではない。尚、実施例に記載のアクリル酸塩系ポリマーの諸物性は下記の試験方法によって測定した値を示す。

【0073】また、ここで潜在的残存モノマーとは、アクリル酸塩系ポリマー中に通常室温で測定される残存モノマー以外に、長時間の使用や高温下で発生・増加する残存モノマーのことである。たとえ見かけの残存モノマーが少なくてても、この潜在的残存モノマーが多くては、安全上好ましくないことは云うまでもない。

【0074】(1) 吸水倍率

アクリル酸塩系ポリマー0.2 gを不織布製のティーバッグ式袋(40\*150 mm)に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液中に浸漬した。30分後にティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りを行った後、ティーバッグ式袋の重量を測定し、以下の式で吸水倍率を算出した。

【0075】

【数1】

※アクリル酸塩系ポリマーを更に180°Cで3時間加熱した後、(2)の方法で残存モノマーを測定し、加熱によって増加した残存モノマーを潜在的残存モノマーと定義した。

【0078】

【数2】

ロビオニ酸の含有量は液体クロマトグラフィーによって定量した固形分あたりの値である。

【0081】なお、蒸溜精製後のアクリル酸は中和に使用される迄、常温を仮定した20~40°Cの一定温度の暗室に保存した。通常、製造現場で使用されているアクリル酸はアクリル酸メーカーで蒸溜精製されてから数10日経過しているのが実情である。また、製造現場では、凝固点の高く凍結しない80%程度のアクリル酸水溶液として取り扱われ、保存されることが多い。

【0082】(製造例1)アクリル酸製造現場より得たアクリル酸を蒸留精製した。この蒸留精製後のアクリル酸を温度30°Cで3時間保存し該アクリル酸を以下に示

す特開平2-209906号の実施例1の手法に従って中和した。攪拌機を備えた蒸留フラスコにイオン交換水2744gを仕込んだ。フラスコ内の中和反応系の温度を20~40℃に保ちながら、アクリル酸1390gおよび4.8重量%水酸化ナトリウム1480gを、水酸化ナトリウム/アクリル酸=0.9~0.95の滴下比にて、100分間かけて該フラスコ内に同時に滴下した。滴下終了後、更に4.8重量%の水酸化ナトリウム水溶液160gを供給して、フラスコ内の中和反応系の中和率を102モル%した。そして、中和反応系の温度を40℃に調製し、30分間の熟成を行った。熟成終了後、中和反応系にアクリル酸499gを10分間にわたって供給することで、中和率75モル%で濃度3.7%のアクリル酸塩(I)を得た。アクリル塩(I)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は40ppmであった。

【0083】(製造例2, 3) 製造例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に温度30℃で保存し、その保存時間を10時間、24時間としたアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、アクリル酸塩(II), (III)を得た。アクリル塩(II), (III)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量はそれぞれ90ppm, 190ppmであった。

【0084】(製造例4) 製造例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に温度25℃で保存し、その保存時間を24時間としたアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、アクリル酸塩(IV)を得た。アクリル塩(IV)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は100ppmであった。

【0085】(製造例5~7) 製造例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に温度20℃で保存し、その保存時間を10時間、24時間、48時間としたアクリル酸を用いる以外は同様に行うことで、アクリル酸塩(V)~(VII)を得た。アクリル塩(V)~(VII)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量はそれぞれ、50ppm, 80ppm, 130ppmであった。

【0086】(製造例8) 市販のアクリル酸製造(和光純薬特級)を蒸留精製した。この蒸留精製後のアクリル酸を温度30℃で3時間保存し、該アクリル酸を以下に示す特開平2-209906号の比較例2の手法に従つて中和した。

【0087】攪拌機を備えた蒸留フラスコにイオン交換水2744gおよび4.8重量%水酸化ナトリウム1640gを仕込んだ。次いで、中和反応系の温度を20~40℃に保ちながら、該フラスコにアクリル酸1889gを120分に渡つて供給することで中和率75モル%で濃度3.7%のアクリル酸塩(VIII)を得た。アクリル塩

(VIII)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、230ppmであった。

【0088】(製造例9, 10) 製造例8において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に温度30℃で保存し、その保存時間を10時間、24時間としたアクリル酸を用いる以外は実施例8と同様に行うことで、アクリル酸塩(IX), (X)を得た。アクリル塩(IX), (X)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量はそれぞれ、290ppm, 390ppmであった。

【0089】(製造例11) 市販のアクリル酸製造(和光純薬特級)を蒸留精製した。この蒸留精製後のアクリル酸を、凝固点が高く取り扱いが容易な80%水溶液とした後温度30℃で3時間保存し、製造例8に類似した以下の手法に従つて中和した。

【0090】攪拌機を備えた蒸留フラスコにイオン交換水2272gおよび4.8重量%水酸化ナトリウム1640gを仕込んだ。次いで、中和反応系の温度を20~40℃に保ちながら、該フラスコに80%アクリル酸水溶液2361gを120分に渡つて供給することで、中和率75モル%で濃度3.7%のアクリル酸塩(XI)を得た。アクリル塩(XI)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、290ppmであった。

【0091】(製造例12) 製造例8において、中和温度を10℃に下げる以外は同様に中和を行い、アクリル酸塩(XII)を得た。但し、中和温度を下げたため、中和に要る時間は製造例8の3倍の6時間を必要とした。アクリル塩(XII)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、70ppmであった。

【0092】(製造例13) 製造例1において、中和率102モル%での熟成終了後、中和反応系に添加するアクリル酸の量を、アクリル酸499gから1446gに変更する以外は製造例1と同様に行い、中和率50モル%で濃度4.5%のアクリル酸塩(XIII)を得た。アクリル塩(XIII)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、30ppmであった。

【0093】(製造例14) 製造例1において、中和率102モル%での熟成終了後、中和反応系に添加するアクリル酸の量を、アクリル酸499gから184gに変更する以外は製造例1と同様に行い、中和率90モル%で濃度3.4%のアクリル酸塩(XIV)を得た。アクリル塩(XIV)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、50ppmであった。

【0094】(製造例15) 製造例8において、水の量を2774gから1942gに変更し、また中和反応系に適下するアクリル酸の量を、1889gから1418gに変更する以外は製造例1と同様に行い、中和率100モル%で濃度3.7%のアクリル酸塩(XV)を得た。アクリル塩(XV)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、290ppmであった。

【0095】(比較製造例1) 実施例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に25℃で20日間保存したアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行い、比較アクリル酸塩(I)を得た。比較アクリル塩(I)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、2500ppmであった。

【0096】(比較製造例2) 実施例1において、中和に用いるアクリル酸として、市販のアクリル酸(関東化学・特級)を蒸留精製することなく、そのまま用いる以外は製造例1と同様に行い、比較アクリル酸塩(II)を得た。比較アクリル塩(II)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、4200ppmであった。

【0097】(比較製造例3) 実施例1において、中和に用いるアクリル酸として、市販のアクリル酸(和光純薬・特級)を蒸留精製することなく、そのまま用いる以外は製造例1と同様に行い、比較アクリル酸塩(III)を得た。比較アクリル塩(III)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、8200ppmであった。

【0098】(比較製造例4, 5) 製造例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に120時間、240時間保存したアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、比較アクリル酸塩(IV), (V)を得た。比較アクリル塩(IV), (V)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、それぞれ1100ppm, 1900ppmであった。

【0099】(比較製造例6) 製造例1において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に温度40℃で保存し、その保存時間を48時間としたアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、比較アクリル酸塩(VI)を得た。比較アクリル塩(VI)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は1300ppmであった。

【0100】(比較製造例7, 8) 製造例8において、中和に用いるアクリル酸として、蒸留精製後に120時間、240時間保存したアクリル酸を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、比較アクリル酸塩(VII), (VIII)を得た。比較アクリル塩(VII), (VIII)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、それぞれ1300ppm, 2100ppmであった。

【0101】(比較製造例9, 10) 製造例1において、中和に用いる80%アクリル酸水溶液として、蒸留精製後に240時間、480時間保存したアクリル酸水溶液を用いる以外は製造例1と同様に行うことで、比較アクリル酸塩(IX), (X)を得た。比較アクリル塩(IX), (X)中の固形分あたりのβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、それぞれ3300ppm, 6700ppmであった。

【0102】(比較製造例11) 製造例8において、中和時間の短縮のために、中和系の温度を20~40℃から50~60℃に上昇させた所、中和に要する時間は120分から40分に短縮された。しかし、得られたアクリル酸塩中のβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、2100ppmと大幅に増加した。以下、このアクリル酸塩を比較アクリル酸塩(XI)と呼ぶ。

【0103】(比較製造例12) 製造例13において、中和に用いるアクリル酸として、比較製造例1で用いたアクリル酸を用いる以外は製造例13と同様に行い、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1800ppmの中和率50モル%で濃度45%の比較アクリル酸塩(XI)を得た。

【0104】(比較製造例13) 製造例15において、中和に用いるアクリル酸として、比較製造例1で用いたアクリル酸を用いる以外は製造例15と同様に行い、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が3200ppmで中和率100モル%の比較アクリル酸塩(XIII)を得た。

【0105】(実施例1) 製造例1で得られたアクリル酸塩(I)5500gに、内部架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド1.8gを溶解させることで、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が40ppmの水溶性不飽和単量体(I)を得た。(濃度37%, 中和率75モル%)

窒素ガスで30分脱気後の水溶性不飽和単量体を内容積10Lでシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ねつか機(ニーダー)に蓋をつけた反応器に供給し、水溶性不飽和単量体(I)を30℃の温度に保ち反応系を窒素置した。次いで、35℃の温水を通じて加熱しながら、重合開始剤として、硫酸アンモニウム0.3モル%および亜硫酸水素ナトリウム0.03モル%を添加した。なお、上記操作によって、水溶性不飽和単量体(I)を調製してから、重合開始剤を投入し重合を開始するまで2時間を要した。

【0106】重合開始剤を添加して1分後に重合が開始し、16分後には含水ゲル重合体は約5mmの径に細分化され、更に攪拌を続け重合を開始して60分後に含水ゲル重合体を取り出した。次いで、得られた含水ゲル状重合体の細粒化物を50メッシュの金網上に広げ、130℃で90分間熱風乾燥した。乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、更に20メッシュで分級し、アクリル酸系塩吸水性樹脂(1)を得た。

【0107】(実施例2~4) 実施例1において、水溶性不飽和単量体(I)を所定時間放置することで、調製してから重合を始めるまでの時間を6, 12時間, 24時間に延長する以外は、実施例1と同様の操作を繰り返すことで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(2)~(4)を得た。

【0108】(実施例5~7) 実施例1において、水溶

性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えて、アクリル酸塩(II)～(IV)する以外は実施例1と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量がそれぞれ90 ppm, 190 ppm, 100 ppmの水溶性不飽和単量体(II)～(IV)を得た。次いで、これら水溶性不飽和単量体(I)～(IV)について、調製後2時間で実施例1と同様に重合を行い、以下、実施例1との同様の操作を繰り返すことでアクリル酸塩系吸水性樹脂(5)～(7)を得た。

【0110】(実施例8) 実施例1において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えて、アクリル酸塩(V)に変更し、同時に内部架橋剤もN,N'-メチレンビスアクリルアミドに代えて、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均n数は8)2.2 g(0.02モル%，対モノマー)とする以外は実施例1と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が50 ppmの水溶性不飽和単量体(V)を得た。

【0110】次いで、水溶性不飽和単量体(V)について、調製後6時間で実施例1と同様に重合を行った。こうして得られたゲル状重合体を150℃で75分乾燥し、以下、実施例1と同様に粉碎・分級を行うことで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(8)を得た。

【0111】(実施例9, 10) 実施例8において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(V)に代えて、アクリル酸塩(VI), (VII)にする以外は実施例8と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量がそれぞれ80 ppm, 130 ppmの水溶性不飽和単量体(VI), (VI)を得た。次いで、これら水溶性不飽和単量体(VI), (VII)について、実施例8と同様に行うこと、アクリル酸塩系吸水性樹脂(9), (10)を得た。

【0112】(実施例11) 実施例1において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えてアクリル酸塩(VIII)に変更し、同時に内部架橋剤もN,N'-メチレンビスアクリルアミドに代えて、トリメチロールプロパントリアクリレート13.6 g(0.2モル%，対モノマー)とする以外は実施例1と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が230 ppmの水溶性不飽和単量体(VIII)を得た。

【0113】以下、水溶性不飽和単量体(VIII)について、調製後2時間で実施例1と同様に重合を行い、得られたゲル状重合体を180℃で60分間乾燥し、以下、実施例1と同様に行うこと、アクリル酸塩系吸水性樹脂(11)を得た。

【0114】(実施例12, 13) 実施例11において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(VIII)に代えて、アクリル酸

塩(IX), (X)にする以外は同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量がそれぞれ290 ppm, 390 ppmの水溶性不飽和単量体(IX), (X)を得た。次いで、これら水溶性不飽和単量体(IX), (X)について、実施例11と同様に行うこと、アクリル酸塩系吸水性樹脂(12), (13)を得た。

【0115】(実施例14) 搪拌棒、窒素吹込み管、温度計を備え付けた反応容器内で、30 gのトウモロコシ澱粉を600 gの水に溶解させ、更に、アクリル酸塩(XI)を718 g(3モル)およびアクリルアミド71 g(1モル)、内部架橋剤としてトリメチロールプロパントリアクリレート0.12 g(対モノマー0.01モル%)を澱粉水溶液に溶解させることで、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が230 ppmの水溶性不飽和単量体(XI)を調製した。

【0116】次いで、水溶性不飽和単量体(XI)を30℃に2時間保った後、窒素ガスを1時間吹き込んで溶存酸素を追い出した。更に、この水溶性不飽和単量体に、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.1モル%、L-アスコルビン酸0.05モル%を加え、得られた含水ゲルを3時間重合せしめた。更に、このゲル状重合体を表面温度150℃のダブルドラムドライヤーにて乾燥させ後、粉碎し20メッシュ通過物のアクリル酸塩系吸水性樹脂(14)を得た。

【0117】(実施例15) アクリル酸塩(XII)100 gに内部架橋剤としてテトラエレングリコールジアクリレート3.4 g(0.1モル%，対モノマー)を添加し溶解させ、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が70 ppmの水溶性不飽和単量体(XII)を調製した。

【0118】水溶性不飽和単量体(XII)を調整終了後に50℃に保ち、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。そして、水溶性不飽和単量体を窒素雰囲気下に厚さ5 mmに層状流化延長させた後、重合開始剤として0.2モル%の2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸を添加した。なお、水溶性不飽和単量体を調製後、重合を開始するまでには2時間を要している。即座に重合は開始し、10分後にゲル状重合体を取り出し、細分化した後、150℃で60分間乾燥させた。次いで、乾燥物を実施例1と同様に粉碎・分級することで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(15)を得た。

【0119】(実施例16, 17) 実施例15において、調製終了後30℃で12時間、24時間保存した水溶性不飽和単量体(XII)を用いて重合を行う以外は、実施例1と同様に行うこと、アクリル酸塩系吸水性樹脂(16), (17)を得た。

【0120】(実施例18) アクリル酸塩(XII)83.4 gおよび内部架橋剤として、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.004 g(対モノマー0.0065モル%)、イオン交換水17.77 gを用いて、濃度35%、中和率75%の $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の

含有量が70ppmの水溶性不飽和単量体(XII')を調製した。水性不飽和単量体(XII)を調整終了後、4時間後に窒素ガスを1時間吹き込んで溶存酸素を追い出した。

【0121】別に反応容器として、攪拌機、還流冷却器、温度計、窒素ガス導入管および滴下漏斗を付けた500mlの四つロセパラブルフラスコにシクロヘキサン250mlを取り、分散剤としてソルビタンモノステアレート(HLB4.7)2.0gを加えて溶解させ、窒素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。1時間脱気後の水溶性不飽和単量体に重合開始剤として過硫酸カリウム0.06モル%を添加し、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた。なお、水溶性不飽和単量体を調製してから、重合を行うまで、4時間を要している。2時間重合後、共沸脱水を行うことでポリマーの含水率10%以下になってから濾過し、更に130℃のオーブンで乾燥することで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(18)を得た。

(実施例19) 実施例1において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えて、アクリル酸塩(XIII)に変更することで、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が30ppmで中和率50%，濃度4.5%の水溶性不飽和単量体(XII)を得た。

【0122】次いで、この水溶性不飽和単量体(XIII)について、調製後4時間で実施例1と同様に重合を開始して、更に実施例1との同様の操作を繰り返すことで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(19)を得た。

【0123】(実施例20) 実施例1において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えて、アクリル酸塩(XIV)に変更することで、β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が50ppmで中和率90%，濃度3.4%の水溶性不飽和単量体(XIV)を得た。

【0124】次いで、この水溶性不飽和単量体(XIV)について、調製後24時間で実施例1と同様に重合を開始して、更に実施例1との同様の操作を繰り返すことで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(20)を得た。

【0125】(実施例21) アクリル酸塩(XV)400.0gをそのままβ-ヒドロキシプロピオン酸の含有量が290ppmの水溶性不飽和単量体(XV)として用い、内面を4弗化エチレン樹脂でライニングしたSUS316製で、300mm\*300mm\*50mmの内容積を持つ開閉可能な注型重合装置に入れて空素置換し、30℃のウォーターバスにつけた。

【0126】さらに調製終了後24時間経過後、過硫酸アンモニウムを0.05モル%及び亜硫酸水素ナトリウムを0.02モル%を加えて重合を行い、重合開始から5時間後に注型重合装置より含水ゲル状重合体を取り出し、これをミートチョバーで紐状にした後、実施例

(1)と同様に乾燥、粉碎を行いアクリル酸塩系水溶性樹脂(21)を得た。

【0127】(実施例22) 実施例1で得られた吸水性樹脂(1)100部に、グリセリン1部、水2部、エチルアルコール2部を混合した後、得られた混合物を190℃で20分間加熱処理することで、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(22)を得た。

【0128】(実施例23) 吸水性樹脂(5)100重量部にエチレングリコールジグリジルエーテル0.1部、水5部、イソプロピルアルコール1部を混合した後、得られた混合物を180℃で30分間加熱処理することで、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(23)を得た。

【0129】(実施例24) 吸水性樹脂(6)100部に、エチレングリコール0.5部、水2部、イソプロピルアルコール1部を混合した後、得られた混合物を150℃で3時間加熱処理することで、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(24)を得た。

【0130】(実施例25) 吸水性樹脂(8)100重量部をメタノール300部および水30部からなる混合溶媒に分散させ、更にエチレングリコールジグリジルエーテル0.1部を混合した後、得られた混合物を160℃で1時間加熱処理し蒸発乾固することにより、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(25)を得た。

【0131】(実施例26) 吸水性樹脂(9)100部に、エチレンカーボネート2.5部、水2.5部、アセトン2.5部を加えた後、180℃で1時間加熱処理を行うことで、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(26)を得た。

【0132】(実施例27) 吸水性樹脂(11)100重量部に珪素無機微粉末(エロジル)を1部添加し、更にエチレングリコールジグリジルエーテル0.1部および水10部を混合した後、得られた混合物を150℃で1時間加熱処理することにより表面近傍が架橋された吸水性樹脂(27)を得た。

【0133】(実施例28) 吸水性樹脂(12)100重量部に硫酸アルミニウム1部、グリセリン1部、水8部を混合した後、得られた混合物を180℃で30分間加熱処理することで、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(28)を得た。

【0134】(実施例29) 吸水性樹脂(18)をシクロヘキサン250mlに分散剤させた。別途、フラスコにシクロヘキサン50gに界面活性剤としてソルビタンモノラウレート(花王二製、レオドールSP-10、HLB=8.6)0.5gを溶解させ、そこへエチレングリコールジグリジルエーテル0.04gを水2mlに溶解させた水溶液を強い攪拌下に加えて、エチレングリコールジグリジルエーテルの分散液(平均液滴径3ミクロン)を得た。次いで、この分散液を吸水性樹脂(18)の懸濁液に攪拌下で混合したのち、系の温度を75

℃に3時間保持し、更に濾過、減圧乾燥することにより、表面近傍が架橋された吸水性樹脂(29)を得た。

【0135】(比較例1～3)実施例1において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(I)に代えて、比較アクリル酸塩(I)～(III)を用いる以外は実施例1と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量がそれぞれ2500 ppm, 4200 ppm, 8200 ppmの比較水溶性不飽和単量体(I)～(III)を得た。次いで、これら比較水溶性不飽和単量体(I)～(III)について、以下、実施例1との同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(1)～(3)を得た。

【0136】(比較例4～6)比較例1において、比較水溶性不飽和単量体(I)を調製終了後、重合を始めるまでの時間を12時間、24時間および240時間に延長する以外は、比較例1と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(4)～(6)を得た。

【0137】(比較例7～9)実施例8において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(V)に代えて、比較アクリル酸塩(V)～(VI)にする以外は実施例8と同様にして、それぞれ $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1100 ppm, 1900 ppm, 1300 ppmの比較水溶性不飽和単量体(IV)～(VI)を得た。次いで、これら比較水溶性不飽和単量体(IV)～(VI)について、以下、実施例8と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(7)～(9)を得た。

【0138】(比較例10～12)実施例11において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(VIII)に代えて、比較アクリル酸塩(VII)～(IX)にする以外は実施例8と同様にして、それぞれ $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1300 ppm, 2100 ppm, 3300 ppmの比較水溶性不飽和単量体(VII)～(IX)を得た。次いで、これら比較水溶性不飽和単量体(VII)～(IX)について、以下、実施例11と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(10)～(12)を得た。

【0139】(比較例13)実施例14において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(XI)に代えて、比較アクリル酸塩(X)にする以外は実施例14と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が6700 ppmの比較水溶性不飽和単量体(X)を得た。次いで、この比較水溶性不飽和単量(X)について、実施例14と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(13)を得た。

【0140】(比較例14)実施例15において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩とし

て、アクリル酸塩(XII)に代えて、比較アクリル酸塩(XI)にする以外は実施例15と同様にして、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が2100 ppmの比較水溶性不飽和単量体(XI)を得た。次いで、この比較水溶性不飽和単量体(XI)について、以下、実施例15と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(14)を得た。

【0141】(比較例15, 16)比較例14において、調製終了後30℃で24時間、120時間保存した水溶性不飽和単量体を用いて重合を行う以外は実施例13と同様に行なうことで、アクリル酸塩系吸水性樹脂(15), (16)を得た。

【0142】(比較例17)実施例19において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(XIII)に代えて、比較アクリル酸塩(XII)に変更することで、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が1800 ppmの比較水溶性不飽和単量体(XII)を得た。次いで、この水溶性不飽和単量体(XII)について、以下、実施例19と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系吸水性樹脂(17)を得た。

【0143】(比較例18)実施例21において、水溶性不飽和単量体の調製に用いられるアクリル酸塩として、アクリル酸塩(XV)に代えて、比較アクリル酸塩(XIII)に変更することで、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が3200 ppm比較水溶性不飽和単量体(XIII)を得た。次いで、この水溶性不飽和単量体(XIII)について、以下、実施例21と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系水溶性樹脂(18)を得た。

【0144】(比較例19)実施例21において、アクリル酸塩(XV)に別途 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸を2590 ppm添加することで、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸の含有量が2800 ppm比較水溶性不飽和単量体(XIV)を得た。次いで、この比較水溶性不飽和単量体(XIV)について、以下、実施例21と同様の操作を繰り返すことで、比較アクリル酸塩系水溶性樹脂(19)を得た。

【0145】(比較例20～22)実施例22～24において、表面近傍を架橋される吸水性樹脂として、吸水性樹脂(1), (5), (6)に代えて、比較吸水性樹脂(1)～(3)とする以外は全く同様に行なう、比較吸水性樹脂(20)～(22)を得た。

【0146】(比較例23, 24)実施例25, 26において、表面近傍を架橋される吸水性樹脂として、吸水性樹脂(8), (9)に代えて、比較吸水性樹脂(7), (8)とする以外は全く同様に行なう、表面近傍が架橋された比較吸水性樹脂(23), (24)を得た。

(比較例25, 26)実施例27, 28において、表面

近傍を架橋される吸水性樹脂として、吸水性樹脂(1)、(12)に代えて、比較吸水性樹脂(11)(12)とする以外は全く同様に行い、表面近傍が架橋された比較吸水性樹脂(25)、(26)を得た。

【0147】以下、実施例1~21と比較例1~29のアクリル酸塩系ポリマーの分析結果をそれぞれ表1及び表2に示す。また、実施例22~29および比較例20~26の表面近傍が架橋されたアクリル酸塩系ポリマーの分析結果を表3に示す。

\* 【0148】なお、実施例で得られたアクリル酸塩系ポリマー中の $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸は何れも500 ppm以下、特に、 $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸含有量100 ppm以下の水溶性不飽和单量体から得られたものは、何れも100 ppm未満であったのに対して、比較例では1000 ppmを超えていた。

【0149】

【表1】

\*

	得られた樹脂	用いた水溶性不飽和单量体	单量体中の $\beta$ -ヒドロキシプロピオン酸量(ppm)	单量体調整後放置時間(hr)	吸水倍率(g/g)	残存モノマー(ppm)	潜在的残存モノマー(ppm)
実施例 1	吸水性樹脂(1)	单量体(I)	40	2	51	35	5以下
" 2	" (2)	" 40	6	51	55	"	
" 3	" (3)	" 40	12	51	80	"	
" 4	" (4)	" 40	24	50	130	"	
" 5	" (5)	(II) 90	2	51	45	"	
" 6	" (6)	(III) 190	2	51	60	15	
" 7	" (7)	(IV) 100	2	51	45	10	
" 8	" (8)	(V) 50	6	64	80	5以下	
" 9	" (9)	(VI) 80	6	64	90	10	
" 10	" (10)	(VII) 130	6	64	110	10	
" 11	" (11)	(VIII) 230	2	40	140	30	
" 12	" (12)	(IX) 290	2	40	150	30	
" 13	" (13)	(X) 390	2	40	160	40	
" 14	" (14)	(XI) 230	3	70	220	20	
" 15	" (15)	(XII) 70	2	43	220	5以下	
" 16	" (16)	" 70	12	43	260	"	
" 17	" (17)	" 70	24	43	300	"	
" 18	" (18)	" 70	2	75	60	"	
" 19	" (19)	(XIII) 30	4	42	40	"	
" 20	" (20)	(XIV) 50	24	52	50	"	
" 21	" (21)	(XV) 290	24	-	300	30	

【0150】

【表2】

	得られた樹脂	用いた水溶性不飽和单量体	单量体中の β-ヒドキシビロ ビオノ濃度 (ppm)	单量体調整後放置 時間 (hr)	吸水倍率 (g/g)	残存モノマー (ppm)	潜在的 残存モノマー (ppm)
比較例 1	比較吸水性樹脂(1)	(I)	2500	2	4.9	420	420
〃 2	〃 (2)	(II)	4200	2	4.8	700	870
〃 3	〃 (3)	(III)	8200	2	4.8	870	1200
〃 4	〃 (4)	(I)	2500	12	4.9	470	450
〃 5	〃 (5)	〃	2500	24	4.9	560	460
〃 6	〃 (6)	〃	2500	240	4.7	1560	480
〃 7	〃 (7)	(IV)	1100	6	6.3	300	140
〃 8	〃 (8)	(V)	1900	6	6.3	440	250
〃 9	〃 (9)	(VI)	1300	6	6.3	340	130
〃 10	〃 (10)	(VII)	1300	2	3.9	490	140
〃 11	〃 (11)	(VIII)	2100	2	3.8	550	240
〃 12	〃 (12)	(IX)	3300	2	3.8	730	410
〃 13	〃 (13)	(X)	6700	3	6.7	420	900
〃 14	〃 (14)	(XI)	2100	2	4.2	420	240
〃 15	〃 (15)	〃	2100	24	4.2	830	320
〃 16	〃 (16)	〃	2100	120	4.1	930	330
〃 17	〃 (17)	(XII)	1800	4	4.0	1300	340
〃 18	〃 (18)	(XIII)	3200	24	—	600	450
〃 19	〃 (19)	(XIV)	2800	24	—	670	510

【0151】

【表3】

	得られた吸水性樹脂	表面架橋される吸水性樹脂	単量体中の $\beta$ -ヒドキシプロピル酸量 (ppm)	吸水倍率 (g/g)	残存モノマー (ppm)	吸引力 (g/g)	表面架橋での残存モノマー増加量 (ppm)	180°Cで3時間加熱による残存モノマーの増加量 (ppm)	
実施例22	吸水性樹脂(22)	(1)	40	5.2	3.5	17.3	5>	5以下	
〃23	〃(23)	(5)	90	5.3	4.5	17.2	5>	〃	
〃24	〃(24)	(6)	190	5.1	6.5	17.0	5	〃	
〃25	〃(25)	(8)	50	6.6	8.0	16.8	5>	〃	
〃26	〃(26)	(9)	80	6.4	9.0	16.7	〃	〃	
〃27	〃(27)	(11)	230	4.1	15.0	16.2	1.0	30	
〃28	〃(28)	(12)	290	4.2	16.0	16.2	1.0	30	
〃29	〃(29)	(18)	70	7.7	6.0	16.0	5>	5以下	
比較例20	比較吸水性樹脂(20)	比較	(1)	2500	4.9	460	16.8	40	400
〃21	〃(21)	(2)	4200	4.9	800	16.7	100	820	
〃22	〃(22)	(3)	8200	4.8	1080	16.5	210	1000	
〃23	〃(23)	(7)	1100	6.3	390	16.3	90	120	
〃24	〃(24)	(8)	1900	6.2	560	16.5	120	210	
〃25	〃(25)	(11)	2100	3.8	660	15.7	110	190	
〃26	〃(26)	(12)	3300	3.9	980	15.9	250	250	

## 【0152】

【発明の効果】本発明の製造方法は下記(1)～(5)などの優れた特長を有している。この優れたアクリル酸塩系ポリマーは、衛生材料、食品用、土木、農業などの分野に幅広く利用できる。

【0153】(1)従来、添加剤の添加など複雑な工程を経て、アクリル酸塩系ポリマーの性能、生産性、コストや安全性などを犠牲にして低減させていた残存モノマーが高度かつ簡便に低減できる。

【0154】(2)製造工程に高温を用いても、製造途中での残存モノマーの増加が少ないため高い生産性で製造できる。しかも、高温での反応を行えるため、より優

れた幅広い諸物性の改善が行える。

【0155】(3)その後の高温下や長時間の使用中での残存モノマーの発生・増加量が極めて少ないため、農園芸などの長期間の使用や热水などでの高温下での使用などいかなる使用条件下でも安全性が高い。

【0156】(4)重合性も向上する上に、少ない重合開始剤や穏和な重合条件でも残存モノマーが低減でき、しかも、優れた物性のアクリル酸塩系ポリマーが得られる。

【0157】(5)表面架橋時の残存モノマーの増加が殆ど見られない上に、表面処理効果も向上する。